

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/048861 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/039, H01L 21/027 [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 番地 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12524
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 29 日 (29.11.2002) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩井 武 (IWAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 久保田 尚孝 (KUBOTA, Naotaka) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 藤村 悟史 (FUJIMURA, Satoshi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 宮入 美和 (MIYAIRI, Miwa) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 羽田 英夫 (HADA, Hideo) [JP/JP]; 〒
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-369341 2001 年 12 月 3 日 (03.12.2001) JP
特願2001-382126 2001 年 12 月 14 日 (14.12.2001) JP
特願2002-201310 2002 年 7 月 10 日 (10.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.)

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN FROM THE SAME

(54) 発明の名称: ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

(57) Abstract: A positive resist composition comprising (A) a resin ingredient which has ester side chains having an acid-dissociating dissolution-inhibitive group containing a polycyclic group and has structural units derived from a (meth)acrylic ester in the main chain and which comes to have enhanced alkali solubility by the action of an acid, (B) an acid generator ingredient which generates an acid upon exposure to light, and (C) an organic solvent, the composition being of the chemical amplification type wherein the ingredient (A) has both structural units derived from a (meth)acrylic ester and structural units derived from an acrylic ester. This resist composition gives a resist pattern which is reduced in surface roughness and line edge roughness during etching and has excellent resolution and a wide focal-depth range.

(57) 要約:

エステル側鎖部に多環式基含有酸解離性溶解抑制基を有し、かつ（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、有機溶剤（C）とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記（A）成分が、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位とを、共に有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。このレジスト組成物によれば、エッチング時の表面荒れ、ラインエッジラフネスが少なく、解像性に優れ、焦点深度幅が広いレジストパターンが形成される。

WO 03/048861 A1

明細書

ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

技術分野

本発明はポジ型レジスト組成物に関するものであり、さらに詳しくは、200 nm以下の波長、特にArFエキシマレーザー用の化学増幅型ポジ型レジスト組成物に関するものである。

背景技術

これまで化学増幅型レジストの基材樹脂成分としては、KrFエキシマレーザー（248 nm）に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンやこれの水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられた。

しかしながら、今日では、半導体素子の微細化はますます進み、ArFエキシマレーザー（193 nm）を用いたプロセスの開発が精力的進められている。

ArFエキシマレーザーを光源とするプロセスにおいて、上述のポリヒドロキシスチレンのようなベンゼン環を有する樹脂は、ArFエキシマレーザー（193 nm）に対する透明性が不十分である。

そのため、このような欠点を解決できる、ベンゼン環を有さず、かつ耐ドライエッチング性に優れる、エステル部にアダマンタン骨格のような多環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂が注目され、これまでに多数の提案がなされている（特許2881969号公報、特開平5-346668号公報、特開平7-234511号公報、特開平9-73173号公報、特開平9-90637号公報、特開平10-161313号公報、特開平10-319595号公報及び特開平11-12326号公報など）。

ところで、近年の被エッチング膜の多様化により、多様なエッチングガスが用いられるようになり、その結果、エッチング後のレジスト膜に表面荒れが発生するという新たな問題が浮上している。

と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、有機溶剤（C）とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記（A）成分が、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、「メタアクリル酸エステル構成単位」と略記する場合がある。）とアクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、「アクリル酸エステル構成単位」と略記する場合がある。）とを、共に有することを特徴とする。

なお、「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方あるいは両方を示す。また、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を示す。

また、本発明のレジストパターンを形成する方法は、本発明のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレバークし、選択的に露光した後、PEB（露光後加熱）を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

前記（A）成分においては、露光により前記（B）成分から発生した酸が作用すると、耐エッチング特性に優れる前記多環式基含有酸解離性溶解抑制基が解離し、この（A）成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

そのため、レジストパターンの形成においてマスクパターンを介して露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

また、（A）成分において、「メタアクリル酸エステル構成単位とアクリル酸エステル構成単位を共に有する」とは、当該（A）成分中にメタアクリル酸エステル構成単位とアクリル酸エステル構成単位が含まれていればその形態は特に限定されず、例えば当該（A）成分が、

- ・共重合体（A1）：メタアクリル酸エステル構成単位と、アクリル酸エステル構成単位とを含む共重合体、を含むものであってもよい、
- ・混合樹脂（A2）：少なくともメタアクリル酸エステル構成単位を含む重合体と、少なくともアクリル酸エステル構成単位を含む重合体との混合樹脂、を含むものであってもよい。なお、この混合樹脂（A2）を構成するこれらの重合体の一方あるいは両方が、前記共重合体（A1）に相当するものであってもよい。

はラクトン含有単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらずラクトン含有多環式基と言う。

この場合、第1の構成単位は必須であり、第1の構成単位と第2の構成単位または第3の構成単位の2種でもよいが、これら第1乃至第3の構成単位を全て含むものが、耐エッチング性、解像性、レジスト膜と基板との密着性などから、好ましく、さらにはこれら3種の構成単位からなるものが好ましい。

さらに、(A)成分が、以下の構成単位（以下、第4の構成単位又は構成単位(a4)と記す場合がある）

(vi)前記第1の構成単位が多環式基含有酸解離性溶解抑制基、前記第2の構成単位がラクトン含有単環式基又は多環式基、及び前記第3の構成単位の水酸基含有多環式基以外の多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位、

を含むことにより、特に孤立パターンからセミデンスパターン（ライン幅1に対してスペース幅が1.2～2のラインアンドスペースパターン）の解像性に優れ、好ましい。

よって、第1の構成単位乃至第4の構成単位の組み合わせは、要求される特性等によって適宜調整可能である。

そして、(A)成分が、

多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつアクリル酸エステル構成単位(a1)と、

多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1')の一方あるいは両方を含むものであると好ましい。

好ましくは、多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位として、前記構成単位(a1)と前記構成単位(a1')の両方を含むことにより、解像性が向上するという効果が得られる。

両方含む場合、構成単位(a1)：構成単位(a1')のモル比は、構成単位(a1)を有する重合体と構成単位(a1')を有する重合体の相溶性に優れることから、0.4～2.5、好ましくは0.6～1.5とされる。

また、(A)成分が、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含み、かつアクリ

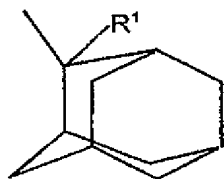
この様な多環式基は、A r Fレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が工業上好ましい。

また、前記酸解離性溶解抑制基は、露光前は（A）成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は前記（B）成分から発生した酸の作用により解離し、この（A）成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。

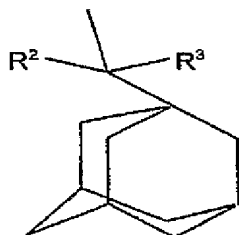
一般的には、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基と環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成するものが広く知られている。

構成単位（a 1）、（a 1'）は、この様な機能を有するものであれば、特に限定されるものではないが、構成単位（a 1）、（a 1'）の一方あるいは両方（好ましくは両方）において、その多環式基含有酸解離性溶解抑制基が、以下の一般式（I）、（I I）又は（I I I）から選択されるものであることが、解像性、耐ドライエッチング性に優れることから好ましい。



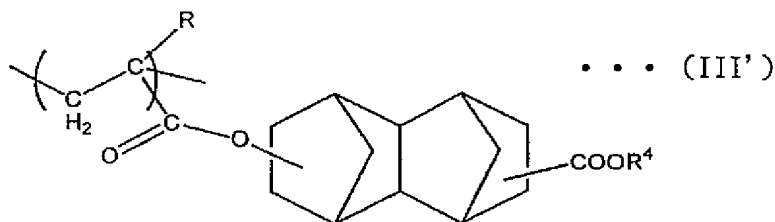
... (I)

（式中、R¹は低級アルキル基である。）



... (II)

（式中、R²及びR³は、それぞれ独立に、低級アルキル基である。）



(式中、Rは水素原子又はメチル基、 R^4 は第3級アルキル基であり、Rが水素原子のとき構成単位(a 1)となり、メチル基のとき構成単位(a 1')となる。)

前記一般式(I')で表される構成単位は、(メタ)アクリル酸のエステル部の酸素原子(-O-)に隣接する炭素原子が、アダマンチル基のような環骨格上の第3級アルキル基となる場合である。

また、前記一般式(I)、(I')において、Rは水素原子又はメチル基である。

また、 R^1 としては、炭素数1～5の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、炭素数2以上、好ましくは2～5のアルキル基が好ましく、この場合、メチル基の場合に比べて酸解離性が高くなる傾向がある。一方、工業的にはメチル基が好ましい。

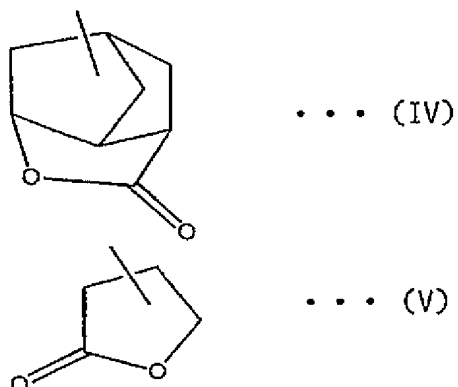
前記一般式(II')で表される構成単位は、(メタ)アクリル酸のエステル部の酸素原子(-O-)に隣接する炭素原子が第3級アルキル基であり、該アルキル基中にさらにアダマンチル基のような環骨格が存在する場合である。

前記一般式(II)、(II')において、Rは一般式(I)、(I')の場合と同様である。

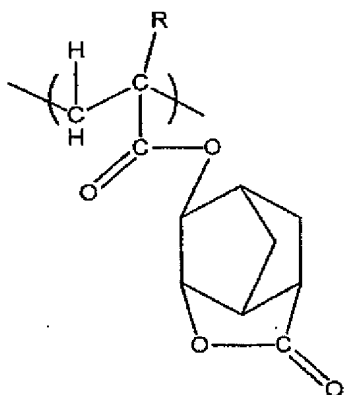
また、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、好ましくは炭素数1～5の低級アルキル基を示す。この様な基は2-メチル-2-アダマンチル基より酸解離性が高くなる傾向がある。

具体的に、 R^2 、 R^3 としては、それぞれ独立して、上記 R^1 と同様の低級の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。中でも、 R^2 、 R^3 が共にメチル基である場合が工業的に好ましい。

般式 (I V) 又は (V) から選択される少なくとも 1 種であると好ましい。



前記構成単位 (a 2)、(a 2') として、さらに具体的には、例えば以下の構造式で表される、ラクトン基又はラクトン含有ビシクロアルキル基を含む(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が挙げられる。

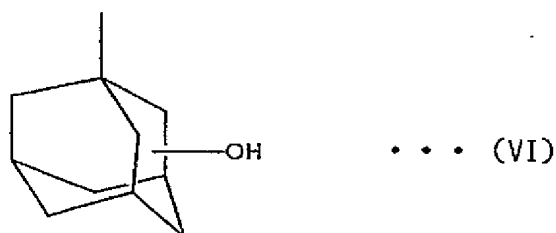


(式中、R は上記と同様である。)

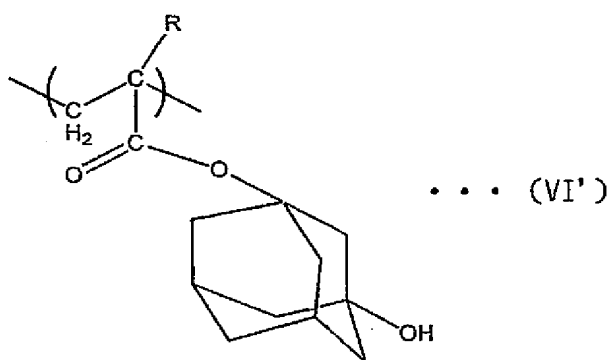
から適宜選択して用いることができる。

そして、これら構成単位 (a 3)、(a 3') は、水酸基含有多環式基であれば特に限定されるものではないが、具体的には、水酸基含有アダマンチル基などが好ましく用いられる。

さらには、この水酸基含有アダマンチル基が、以下の一般式 (V I) で表されるものであると、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。



具体的には、構成単位 (a 3)、(a 3') の一方あるいは両方（好ましくは両方）が、以下の一般式 (V I') で表される構成単位であると、好ましい。



(式中、R は上記と同様である。)

なお、前記 (A) 成分を構成する構成単位の合計に対して、前記構成単位 (a 1) と前記構成単位 (a 1') の合計が 30～60 モル%、好ましくは 30～50 モル%であると、解像性に優れ、好ましい。

ましくは両方)を含有させると、上述の様に水酸基が極性基であるため、(A)成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与するため好ましい。

また、前記混合樹脂(A2)として、他には、前記共重合体(イ)と、前記共重合体(ロ)との混合樹脂が、やはりエッチング耐性(表面荒れ)と解像性をバランス良く向上でき、好ましい。

また、この混合樹脂において、前記共重合体(イ)と前記共重合体(ロ)との質量比は80:20~20:80であると好ましい。

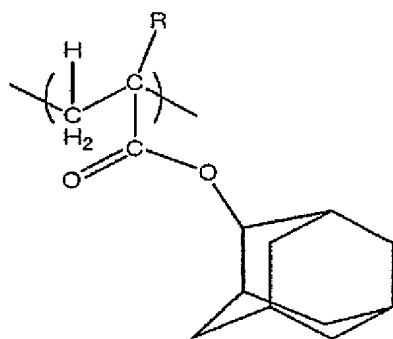
なお、前記共重合体(ロ)においては、上述の様に構成単位(a3)を配合するか否かは任意であるが、構成単位(a3)を配合すると解像性の向上に寄与するため好ましい。

また、前記共重合体(A1)として、以下の共重合体(二)も、解像性に優れ、エッチング時の表面荒れが少なく、好ましい。

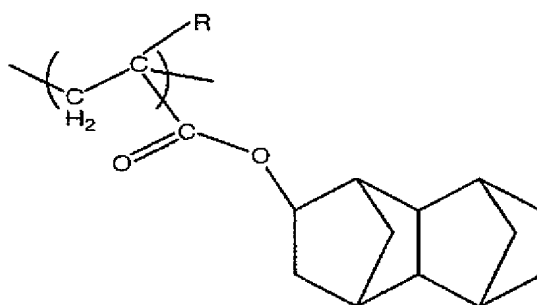
共重合体(二)：前記構成単位(a1')30~60モル%、好ましくは30~50モル%、前記構成単位(a2)20~60モル%、好ましくは20~50モル%、及び前記構成単位(a3)1~50モル%、好ましくは20~40モル%、からなる共重合体。

また、上述の様に、(A)成分が、前記第4の構成単位として、さらに「前記多環式基含有酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン含有単環式基又は多環式基、及び前記水酸基含有多環式基、以外の」多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位[構成単位(a4)]を含むと好ましい。

「前記多環式基含有酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン含有単環式基又は多環式基、及び前記水酸基含有多環式基、以外の」、という意味は、前記構成単位(a4)の多環式基は、前記第1の構成単位が多環式基含有酸解離性溶解抑制基、前記第2の構成単位がラクトン含有単環式基又は多環式基、及び前記第3の構成単位の水酸基含有多環式基と重複しない、という意味である。すなわち、構成単位(a4)は、これら第1の構成単位が多環式基含有酸解離性溶解抑制基、第2の構成単位がラクトン含有単環式基又は多環式基、及び第3の構成単位の水酸基含有多環式基をいずれも保持しないことを意味している。



(式中Rは水素原子又はメチル基である)



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

構成単位 (a 4) は、前記 (A) 成分を構成する構成単位の合計に対して、1～25モル%、好ましくは10～20モル%であると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性に優れ、好ましい。

また、構成単位 (a 4) を含む場合、前記共重合体 (A 1) が、以下の共重合体 (ホ) であると、上記の (a 4) 単位の効果に加えて、エッチング時の表面荒れ、ラインエッジラフネスも改善されるため、好ましい。

共重合体 (ホ) : 前記構成単位 (a 1')、前記構成単位 (a 2) 及び、前記構成単位 (a 3)、前記構成単位 (a 4) からなる共重合体。

また、この共重合体 (ホ) において、解像度、レジストパターン形状などの点から、これら構成単位 (a 1')、(a 2)、(a 3)、及び (a 4) の合計に対して、構成単位 (a 1') が30～60モル%、好ましくは30～50モル%、

ート、（４－メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、（*p*-tert-ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（*p*-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩などを挙げることができる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

この（Ｂ）成分は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

その配合量は、（Ａ）成分１００質量部に対し、０．５～３０質量部、好ましくは１～１０質量部とされる。０．５質量部未満ではパターン形成が十分に行われないし、３０質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分と、後述する任意の（Ｄ）成分を、好ましくは有機溶剤（Ｃ）に溶解させて製造する。

有機溶剤（Ｃ）としては、これら前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを１種又は２種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、２－ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチ

で用いられる。

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

また、本発明のパターン形成方法は例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、本発明のポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレバークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

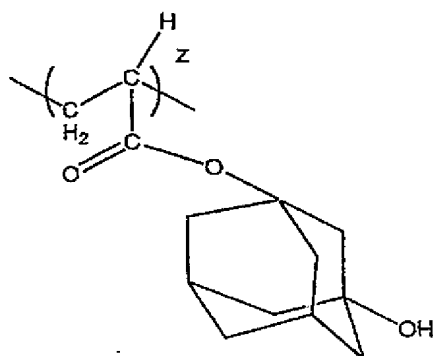
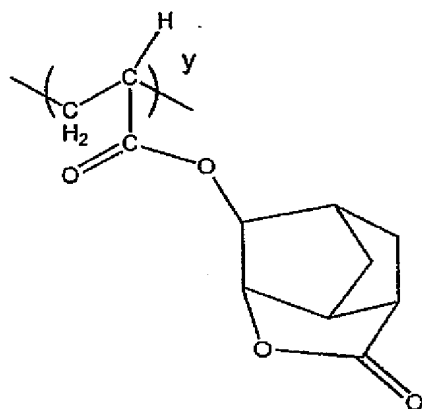
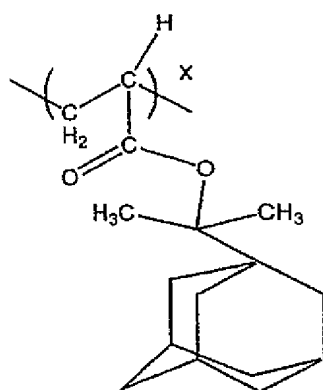
また、本発明のポジ型レジスト組成物は、特にArFエキシマレーザーに有用であるが、それより短波長のF₂レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。

そして、この様な構成により、本発明においては、エッチング時の表面荒れと、ラインエッジラフネスが少なく、解像性に優れ、焦点深度幅が広い化学増幅型のポジ型レジスト組成物が得られる。

その作用は明らかではないが、以下の様に推測される。

すなわち、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位は、解像性、焦点深度の様なりソグラフィ特性に優れる反面、表面荒れが大きくなる傾向があると推測される。

一方、アクリル酸エステルから誘導される構成単位は、表面荒れを改善する効果が大いだが、解像性などのリソグラフィ特性が不十分となる傾向があると推



以下に示した構成単位 p 、 q 、 1 からなるメタアクリル酸エステル系共重合体 50 質量部 ($p=40$ モル%、 $q=40$ モル%、 $1=20$ モル%) (質量平均分子量 10000) との混合樹脂。

に塗布し、ホットプレート上で120℃、90秒間プレベークし、乾燥することにより、膜厚400nmのレジスト層を形成した。

ついで、ArF露光装置MICRO STEP (ISI社製NA (開口数) = 0.60, σ = 0.75) により、ArFエキシマレーザー (193nm) を、マスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、110℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥した。

その結果、130nmのラインアンドスペースパターン (1:1) は良好な形状で形成され、その焦点深度幅は700nmであった。

また、ラインアンドスペースパターンのラインエッジラフネスを示す尺度である3 σ を求めたところ、6.3nmであった。

なお、3 σ は、側長SEM (日立製作所社製、商品名「S-9220」) により、試料のレジストパターンの幅を32箇所測定し、その結果から算出した標準偏差 (σ) の3倍値 (3 σ) である。この3 σ は、その値が小さいほどラフネスが小さく、均一幅のレジストパターンが得られたことを意味する。

さらに、ディフェクトについて、口径250nmのレジストホールパターンについて、KLAテンコール社製の表面欠陥観察装置KLA 2132により観察したところ、ディフェクトは0個であった。

さらに、エッチング後の表面荒れを評価するため、パターン化されていないレジスト膜 (基板にポジ型レジスト組成物を塗布し、マスクパターンを介さずに露光したもの) を用意し、以下の条件でエッチングした。

・エッチングの条件

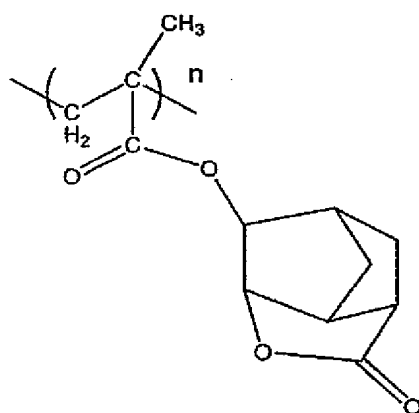
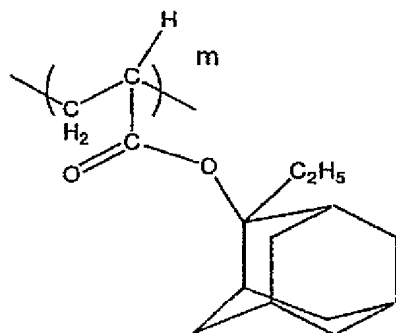
ガス：テトラフルオロメタン30sccm、トリフルオロメタン30sccm、ヘリウム100sccmの混合ガス

圧力：0.3 Torr

RF (Ratio Frequency) : 周波数400kHz - 出力600W

温度：20℃ 時間：2分間

エッチング装置：TCE-7612X (商品名東京応化工業社製)



その結果、130 nmのラインアンドスペースパターン（1：1）は良好な形状で形成され、その焦点深度幅は700 nmであった。また、3 σ を求めたところ、5.8 nmであった。

さらにディフェクトについて、実施例1と同様にして観察したところ、ディフェクトは0個であった。

また、実施例1と同様にして表面荒れを評価したところ、Rmsは2.2 nmであった。

実施例 3

（A）成分を以下の様に変更した以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造し、パターン形成を行った。

- ・（A）成分：実施例1で用いたアクリル酸エステル系共重合体（質量平均分子

(A) 成分を以下の様に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造し、パターン形成を行った。

・ (A) 成分：実施例 1 で用いたメタクリル酸エステル共重合体 100 質量部のみ。

その結果、130 nm のラインアンドスペースパターン (1 : 1) は良好な形状で形成されたが、その焦点深度幅は 500 nm であった。また、 3σ を求めたところ、14.0 nm であった。

さらにディフェクトについて、実施例 1 と同様にして観察したところ、ディフェクトは 0 個であった。

また、実施例 1 と同様にして表面荒れを評価したところ、Rms は 12.8 nm であった。

比較例 2

(A) 成分を以下の様に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造し、パターン形成を行った。

・ (A) 成分：実施例 1 で用いたアクリル酸エステル共重合体 100 質量部のみ。

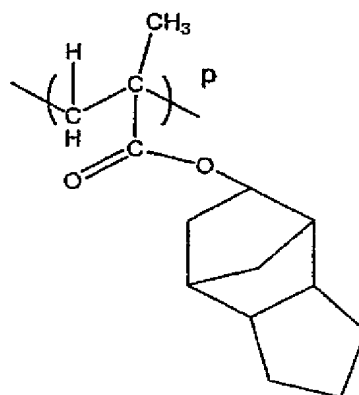
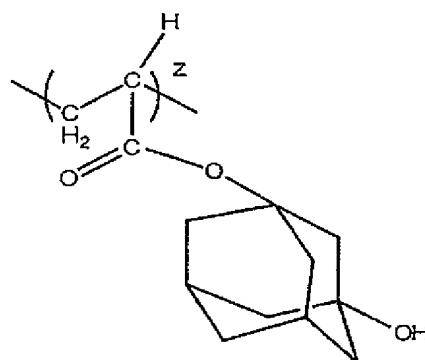
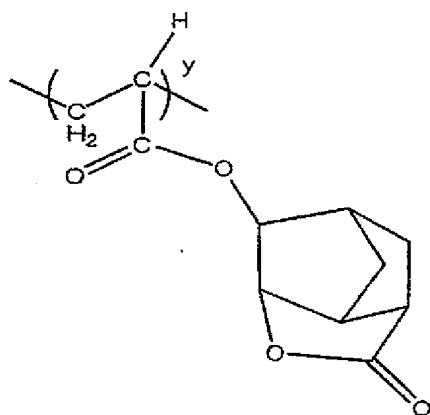
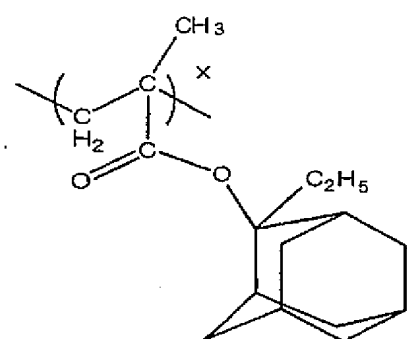
その結果、130 nm のラインアンドスペースパターン (1 : 1) は良好な形状で形成されたが、その焦点深度幅は 200 nm であった。また、 3σ は 3.7 nm であった。

さらにディフェクトについて、実施例 1 と同様にして観察したところ、ディフェクトは 500 個であった。

また、実施例 1 と同様にして表面荒れを評価したところ、Rms は 1.1 nm であった。

これらの結果から、本発明に係る実施例においては、ラインアンドスペースパターンの形状が良好で、焦点深度幅が大きく、ラインエッジラフネスも小さく、さらにディフェクトは全く観察されなかった。

これに対して、メタアクリル酸エステル構成単位のみからなる基材樹脂を用いた比較例 1 においては、ラインエッジラフネスや表面荒れが大きく、アクリル酸エステル構成単位のみからなる基材樹脂を用いた比較例 2 においては、焦点深度



- ・ (B) 成分：トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 3.5 質量部。
- ・ (D) 成分：トリエタノールアミン 0.3 質量部。
- ・ 添加剤：フッ素・シリコン系界面活性剤 R 0 8 (大日本インキ化学工業社製) 0.1 質量部。

感度が 22 mJ/cm^2 であった以外は、実施例 5 と同様のリソグラフィ特性が得られた。

また、本実施例のポジ型レジスト組成物は、室温で 30 日間保存しても、異物経時は良好であった。

実施例 5、6 の結果より、第 4 の構成単位を有する樹脂を用いることにより、上述の表面荒れ等の効果に加えて、さらに孤立パターンとセミデンスパターンの解像性に優れるポジ型レジスト組成物が得られることが明らかとなった。

実施例 7

以下の (A) 成分、(B) 成分、(D) 成分、及び添加剤を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物を製造した。・(A) 成分：以下の構造式で表されるアクリル酸・メタクリル酸エステル共重合体（質量平均分子量 11000、分散度 1.9）100 重量部（ $x=30$ モル%、 $y=50$ モル%、 $z=20$ モル%）。

1 重量部。

次いで、シリコンウエーハ上に有機反射防止膜AR-19（シップレー社製）を膜厚82 nmで設け、該防止膜の上に上記レジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で105℃（pre bake）で90秒間乾燥することにより、膜厚340 nmのレジスト層を形成した。

次いで、ArF露光装置NSR-S302（ニコン社製NA=0.60）により、ArFエキシマレーザー（193 nm）をマスクを介して選択的に照射したのち、100℃、90秒間PEB処理し、次いで23℃にて2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥した。

その結果、130 nmのラインアンドスペースパターン（1:1）は良好な形状で形成され、その焦点深度幅は800 nmであった。

また、ラインアンドスペースパターンのLERを示す尺度である 3σ を求めたところ、6.0 nmであった。

さらに前記実施例1と同様にして、エッチング後の表面荒れの評価のためにRms（自乗平均面粗さ）を求めたところ、2.5 nmであった。

また上記レジスト溶液は、室温にて30日間保存しても異物経時は良好であった。

実施例 8

実施例7において、実施例7に用いたアクリル酸・メタクリル酸エステル共重合体を50重量部に代え、さらに実施例5で用いた4元アクリル酸・メタクリル酸エステル共重合体を50重量部配合して（A）成分とした以外は、実施例7と同様にして、ポジ型レジスト組成物を製造し、実施例7と同様にしてパターン形成を行った。

その結果、このような操作で形成された100 nmの孤立ラインパターンが良好な形状で形成され、その感度は 23 mJ/cm^2 であり、またその焦点深度幅は450 nmであった。また、孤立ラインパターンの限界解像度は75 nmであった。

請求の範囲

1. エステル側鎖部に多環式基含有酸解離性溶解抑制基を有し、かつ（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、有機溶剤（C）とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記（A）成分が、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位とを、共に有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

2. 前記（A）成分が、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位と、アクリル酸エステルから誘導される構成単位とを有する共重合体（A 1）を含む、請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

3. 前記（A）成分が、少なくともメタアクリル酸エステルから誘導される単位を有する重合体と、少なくともアクリル酸エステルから誘導される単位を有する重合体との混合樹脂（A 2）を含む、請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

4. 前記（A）成分が、

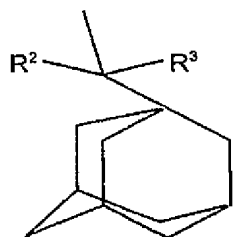
多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつ（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位、

ラクトン含有単環式基又は多環式基を含み、かつ（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位及び、

水酸基含有多環式基を含み、かつ（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

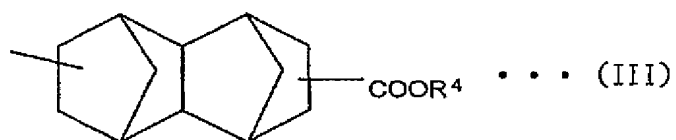
5. 前記（A）成分が、

多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a 1）と、



... (II)

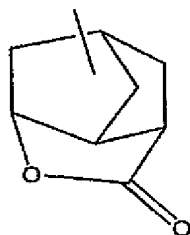
(式中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、低級アルキル基である。)



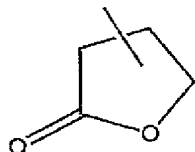
... (III)

(式中、 R^4 は第3級アルキル基である。)

9. 前記構成単位(a 2)と、前記構成単位(a 2')の一方あるいは両方において、前記ラクトン含有単環式基又は多環式基が、以下の一般式(IV)又は(V)から選択される少なくとも1種である、請求項6に記載のポジ型レジスト組成物。



... (IV)



... (V)

10. 前記構成単位(a 3)と、前記構成単位(a 3')の一方あるいは両方において、

前記水酸基含有多環式基が、水酸基含有アダマンチル基である、請求項7に記載のポジ型レジスト組成物。

ポジ型レジスト組成物。

1 6. 請求項 3 に記載のポジ型レジスト組成物において、

前記混合樹脂 (A 2) が、以下の共重合体 (ロ) と、以下の共重合体 (ハ) との混合樹脂である、ポジ型レジスト組成物。

共重合体 (ロ) : 多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1) 30~60 モル%、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) 20~60 モル% 及び、水酸基含有多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) 1~50 モル%、からなる共重合体。

共重合体 (ハ) : 多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1') 30~60 モル%、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2') 20~60 モル% 及び、水酸基含有多環式基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3') 1~50 モル%、からなる共重合体。

1 7. 請求項 3 に記載のポジ型レジスト組成物において、

前記混合樹脂 (A 2) が、下記共重合体 (イ) と、下記共重合体 (ロ) との混合物樹脂である、ポジ型レジスト組成物。

共重合体 (イ) : 多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1') 30~60 モル%、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2') 20~60 モル% 及び、水酸基含有多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) 1~50 モル%、からなる共重合体。

共重合体 (ロ) : 多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1) 30~60 モル%、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) 20~60 モル% 及び、水酸基含有多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) 1~50 モル%、からなる共重合体。

位 (a 4) 1 ~ 25 モル% からなる共重合体。

2 2. 請求項 3 に記載のポジ型レジスト組成物において、

前記混合樹脂 (A 2) が、下記共重合体 (二) と、共重合体 (ホ) との混合樹脂であるポジ型レジスト組成物。

共重合体 (二) : 多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1') 30 ~ 60 モル%、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) 20 ~ 60 モル%、水酸基含有多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) 1 ~ 50 モル%、からなる共重合体。

共重合体 (ホ) : 多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1') 30 ~ 60 モル%、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) 20 ~ 60 モル%、水酸基含有多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) 1 ~ 30 モル%、及び前記多環式基含有酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン含有単環式基又は多環式基、前記水酸基含有多環式基、以外の多環式基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 4) 1 ~ 25 モル% からなる共重合体。

2 3. 前記 (A) 成分を構成する構成単位の合計に対して、前記構成単位 (a 4) の割合が、1 ~ 25 モル% である、請求項 19 に記載のポジ型レジスト組成物。

2 4. 前記 (B) 成分が、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩である、請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

2 5. 前記有機溶剤 (C) が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアテートと、極性溶剤との混合溶剤であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ G03F7/00-7/42, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	EP 982628 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 01 March, 2000 (01.03.00), Resin Synthesis Example 11 (synthesis of resin J); Par. Nos. [0052] to [0054] & JP 2000-137327 A & US 6239231 B & SG 85129 A & KR 2000017485 A & CN 1245910 A	1-2, 4-15, 24-28 18 3, 16, 17, 19-23
X Y A	JP 2000-338674 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 December, 2000 (08.12.00), Resin (10) in Par. Nos. [0133] to [0134]; [0116] to [0129], [0135] to [0136] & US 6479211 B & KR 2000077438 A	1-2, 4-15, 24-28 18-21, 23 3, 16, 17, 22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 March, 2003 (07.03.03)

Date of mailing of the international search report

18 March, 2003 (18.03.03)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ G03F 7/039, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ G03F 7/00-7/42, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 982628 A (Sumitomo Chemical Company, Ltd.) 2000.03.01, Resin Synthesis Example 11 (synthesis of resin J) [0052]-[0054]	1-2, 4-15, 24-28
Y	& JP 2000-137327 A	18
A	& US 6239231 B & SG 85129 A & KR 2000017485 A & CN 1245910 A	3, 16, 17, 19-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.03.03

国際調査報告の発送日

18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎



2M 9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273